

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-019520

(43)Date of publication of application : 29.01.1993

(51)Int.Cl.

G03G 5/147

G03G 5/06

G03G 5/06

(21)Application number : 03-174118

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1991

(72)Inventor : MIZUTA YASUSHI
KAWAHARA ARIHIKO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sufficient sensitivity by incorporating a perylene pigment which has no sensitivity to light of $\geq 600\text{nm}$ wavelength and has high charge transferability under a high electric field in an image forming process into a surface protective layer.

CONSTITUTION: This photosensitive body has a photosensitive layer contg. a charge generating layer having the sensitivity to the light of $\geq 600\text{nm}$ sensitivity on a conductive base material and is laminated with the surface protective layer contg. $\geq 15\text{wt.}\%$ perylene pigment on the extreme surface layer. Since the perylene pigment incorporated into the surface protective layer has no sensitivity to the light of $\geq 600\text{nm}$ wavelength, the cast light arrives at the photosensitive layer without being consumed by this perylene pigment. The reason that the content ratio of the perylene pigment in the surface protective layer is limited to $\geq 15\text{wt.}\%$ lies in that the effect of adding the perylene pigment is not obtd. and the sensitivity of the photosensitive body is not improved if the content ratio is below $15\text{wt.}\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(10) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-19520

(43) 公開日 平成5年(1993)1月29日

(51) Int. Cl. ⁵	発明番号	特許庁番号	F I	特許表示箇所
G 0 3 G 5/147	5 0 4	8365-2H		
5/00	3 7 1	8365-2H		
	3 8 0	8365-2H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号	特開平3-174118	(71) 出願人	006008150 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(22) 出願日	平成3年(1991)7月15日	(72) 発明者	水田 孝史 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(73) 発明者	川原 在孝 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(74) 代理人	弁護士 亀井 弘明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 特に紫外線レーザー等の単色光を光源とする画像形成装置に使用した場合に、十分な感度が得られる電子写真感光体を提供する。

【構成】 表面保護層中に、600nm以上の波長の光に感度を有さず、しかも、画像形成プロセスにおける高電界下で高い電荷輸送性を有するペリレン誘導体を含有させる。ペリレン誘導体の、表面保護層中における含有量は15重量%以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性基材上に、600nm以上の波長の光に感度を有する電荷発生材料を含有した感光層を備えるとともに、最表層に、ペリレン染料を15重量%以上含有する表面保護層が積層されていることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真感光体に関し、より詳細には、赤外線レーザーを光源とするレーザービームプリンタ、ファクシミリ、デジタル複写機等の画像形成装置に使用するために適した電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真感光体のうち、結晶樹脂中に電荷輸送材料を含有させた電荷輸送層と、同じく結晶樹脂中に電荷発生材料を含有させた電荷発生層とを積層した積層型感光層、或いは、結晶樹脂中に電荷輸送材料と電荷発生材料とを含有させた単層型感光層を備えた有機感光体においては、感光層の摩耗を防止すべく、最表層に、透明な表面保護層が積層されている。

【0003】上記表面保護層は、通常、それ自体絶縁性の合成樹脂からなるため、画像形成プロセスにおける感光層への電荷の注入が困難になって、電子写真感光体の感度が低下するおそれがある。そこで、通常は、酸化銅、酸化チタン等の、金属酸化物からなる導電性付与剤を、表面保護層中に分散させることが行われている。ところが、上記金属酸化物系の導電性付与剤は、表面保護層を構成する合成樹脂に対する分散性が悪いという問題がある。

【0004】そこで、表面保護層中にも、画像形成時の露光によって電荷を発生する電荷発生材料を含有させた電子写真感光体が提案されている（特開昭53-251259号公報参照）。上記電荷発生材料は、金属酸化物よりも合成樹脂に対する分散性が良い上、画像形成時の露光によって電荷を発生して、表面保護層の導電性を高め、それによって、電子写真感光体の感度低下を防止する働きをする。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記の構成では、前述した、赤外線レーザー等の単色光を光源とする画像形成装置に使用した場合に、十分な感度を得られないという問題があった。これは、画像形成時に、表面

保護層中の電荷発生材料に電荷を発生させて、表面保護層に導電性を付与するという、上記発明の性質上、表面保護層中に含有される電荷発生材料として、画像形成時の光に感度を有するものを使用しなければならないことに原因がある。

【0006】すなわち、前記のように単色光源を用いる場合には、表面保護層中に含有させる電荷発生材料として、感光層中に含有される電荷発生材料と同じ波長に感度を有するものを使用しなければならない。このため、本来、感光層に照射されるべき光の一部が、表面保護層中の電荷発生材料によって消費されることになり、結果として、照射光量に対応した感度が得られなくなってしまうのである。

【0007】本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであって、耐摩耗性に優れるとともに、特に赤外線レーザー等の単色光を光源とする画像形成装置に使用した場合に、十分な感度を得られる電子写真感光体を提供することを目的としている。

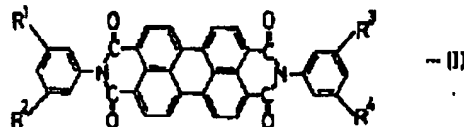
【0008】

【課題を解決するための手段および作用】上記課題を解決するため、本発明者は、結晶樹脂に対する分散性の良い種々の有機化合物について検討を行った。その結果、電荷発生材料のうち、赤外線レーザー等の600nm以上の波長の光に感度を有さないペリレン染料が、画像形成プロセスにおける高電界下で、高い電荷輸送性を有することを見出した。そして、このペリレン染料を、上記600nm以上の波長の光に感度を有する電荷発生材料と組み合わせることを考え、さらに検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0009】したがって、本発明の電子写真感光体は、導電性基材上に、600nm以上の波長の光に感度を有する電荷発生材料を含有した感光層を備えるとともに、最表層に、ペリレン染料を15重量%以上含有する表面保護層が積層されていることを特徴とする。上記構成からなる、本発明の電子写真感光体においては、表面保護層中に含まれるペリレン染料が、600nm以上の波長の光に感度を有さないため、照射された光は、このペリレン染料によって消費されることなく感光層に到達する。

【0010】以下に、本発明を詳細に説明する。表面保護層中に含有されるペリレン染料は、下記一般式(1)で表される。

【0011】



【0012】但し、上記式中R1～R4は、同一または異なるアルキル基を表す。上記一般式(1)で表されるペ

リレン系化合物としては、式(1)中のR1～R4が、炭素数1～6のアルキル基、例えば、メチル基、エチル

基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基である化合物が、好ましいものとしてあげられる。

【0013】具体的には、N, N'-ジ(3, 5-ジメチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジミド、N, N'-ジ(3-メチル-5-エチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジミド、N, N'-ジ(3, 5-ジエチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジミド、N, N'-ジ(3, 5-ジノルマルプロピルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジミド、N, N'-ジ(3, 5-ジイソプロピルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジミド、N, N'-ジ(3-メチル-5-イソプロピルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジミド、N, N'-ジ(3, 5-ジノルマルブチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジミド、N, N'-ジ(3, 5-ジtert-ブチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジミド、N, N'-ジ(3, 5-ジペンチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジミド、N, N'-ジ(3, 5-ジヘキシルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジミド等があげられる。

【0014】上記ペリレン染料が含有される表面保護層を構成する結着樹脂としては、例えば熱硬化性シリコン樹脂；エポキシ樹脂；ウレタン樹脂；硬化性アクリル樹脂；アルキッド樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ジアリルフタレート樹脂；フェノール樹脂；炭素樹脂；ベンゾグアナミン樹脂；メラミン樹脂；スチレン系重合体；アクリル系重合体；スチレン-アクリル系重合体；ポリエチレン；エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー等のオレフィン系重合体；ポリ塩化ビニル；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；ポリ酢酸ビニル；飽和ポリエステル；ポリアミド；熱可塑性ウレタン樹脂；ポリカーボネート；ポリアリレート；ポリスルホン；ケトン樹脂；ポリビニルブチラル；ポリエーテル等があげられる。

【0015】表面保護層におけるペリレン染料の含有割合が、15重量%以上に限定されるのは、含有割合が15重量%未満では、ペリレン染料の添加効果が得られず、感光性の感度を改善できないからである。なお、ペリレン染料の含有割合の上限については、特に限定されないが、60重量%程度であるのが好ましい。ペリレン染料の含有割合が60重量%を超えると、表面保護層の耐摩耗性が不足するおそれがある。

【0016】表面保護層の厚みは特に限定されないが、従来の表面保護層と同程度、すなわち、0.1~10μm、特に2~5μmの範囲内であることが好ましい。感

光層としては、結着樹脂中に電荷輸送材料を含有させた電荷輸送層と、同じく結着樹脂中に電荷発生材料を含有させた電荷発生層とを積層した積層型感光層、および、結着樹脂中に電荷輸送材料と電荷発生材料とを含有させた単層型感光層のうち何れかの構成が採用される。積層型感光層における電荷発生層と電荷輸送層の積層順序は必要に応じて適宜決定することができる。また、結着樹脂としては、前記表面保護層で開示した結着樹脂を使用できる。

【0017】上記積層型感光層のうちの電荷発生層、または、単層型感光層に含有される、600nm以上の波長の光に感度を有する電荷発生材料としては、従来公知の種々の電荷発生材料の中から、上記600nm以上の波長の光にのみ感度を有する電荷発生材料があげられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、アゾ系化合物等があげられ、中でも、フタロシアニン系化合物が好適に使用される。

【0018】フタロシアニン系化合物の具体例としては、メタルフリーフタロシアニン、アルミニウムフタロシアニン、バナジウムフタロシアニン、カドミウムフタロシアニン、アンチモンフタロシアニン、クロムフタロシアニン、銅4-フタロシアニン、ゲルマニウムフタロシアニン、鉄フタロシアニン、ジアルキルフタロシアニン、テトラメチルフタロシアニン、テトラフェニルフタロシアニン等があげられ、また結晶形もα型、β型、γ型、ε型、σ型、κ型、τ型等の任意のものが使用可能である。とくにこの発明では、安定性や分散性を考慮してκ型メタルフリーフタロシアニンを使用するのが好ましい。

【0019】積層型感光層のうちの電荷輸送層、または、単層型感光層に含有される、電荷輸送材料としては、例えばテトラシアノエチレン；フルオレン系化合物；ジニトロアントラセン等のニトロ化合物；無水コハク酸；無水マレイン酸；ジプロモ無水マレイン酸；トリフェニルメタン系化合物；オキサゾール系化合物；9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセン等のステリル系化合物；ポリ-N-ビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物；ピラゾリン系化合物；1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,3-ジブタジエン等の共役不飽和化合物；4-(N,N'-ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド-N,N'-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン化合物；インドール化合物、オキサゾール化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物；縮合多環化合物等があげられる。これらの電荷輸送材料は単独または2種以上を併用することができる。

【0020】単層型感光層における電荷発生材料の添加

量は、結着樹脂100重量部に対して1~200重量部であるのが好ましく、3~50重量部であるのがより好ましい。また、積層型感光層の電荷発生層における電荷発生材料の添加量は、結着樹脂100重量部に対して1~1000重量部であるのが好ましく、10~500重量部であるのがより好ましい。

【0021】また、単層型感光層における電荷輸送材料の添加量は、結着樹脂100重量部に対して1~1000重量部であるのが好ましく、10~200重量部であるのがより好ましい。また、積層型感光層の電荷輸送層における電荷輸送材料の添加量は、結着樹脂100重量部に対して1~1000重量部であるのが好ましく、10~200重量部であるのがより好ましい。

【0022】形成される感光層の厚みは、単層型の場合で1~100 μ m程度であるのが好ましく、10~30 μ m程度であるのがより好ましい。一方、積層型の場合、電荷発生層の厚みは0.01~100 μ m程度であるのが好ましく、0.1~25 μ m程度であるのがより好ましい。さらに、積層型において、電荷輸送層の厚みは1~100 μ m程度であるのが好ましく、5~50 μ m程度であるのがより好ましい。

【0023】上記感光層や表面保護層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの劣化防止剤、可塑剤等添加することができる。酸化防止剤は、酸化の影響を受けやすい構造を持つ電荷輸送材料等の機能成分の酸化による劣化を防止することができる。酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、トリエチレングリコールビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 5-ヘキサジオールビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 2-チオビス(4-メチル-5-tert-ブチルフェニル)、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等のフェノール系酸化防止剤が挙げられる。

【0024】上記感光層が形成される導電性基材は、感光層が通み込まれる画像形成装置の機構、構造に対応してシート状またはドラム状などの適宜な形状に形成される。導電性基材は全体が金属等の導電性材料で構成されていてもよく、あるいは基材自体は導電性を有しない材料で構成し、その表面に導電性を付与してもよい。前者の構造を有する導電性基材に使用される導電性材料としては、例えば表面をアルマイト処理したアルミニウムも

しくは未処理のアルミニウム、銅、スズ、白金、金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、ステンレス鋼、真鍮等の金属材料があげられる。

【0025】一方、後者の構造としては、合成樹脂基材またはガラス基材の表面に、上記例示の金属や有機アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性材料からなる薄膜を積層あるいは真空蒸着や蒸式めっき法などの公知の膜形成方法にて積層した構造のものを例示することができる。導電性基材は、必要に応じてシリカカップリング剤やチタンカップリング剤等で表面処理し、感光層との密着性を高めるようにしてもよい。

【0026】前記感光層や表面保護層は、前述の各成分を含有する各層用の塗布液を調製し、これを各層ごとに前記導電性基材上に塗布し、乾燥または硬化させて製造される。塗布液の調製に際して使用される溶剤は、使用する成分に応じて各種のものが使用可能であり、例えばn-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；イソプロピルアルコール等のアルコール類；ジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド等の種々の溶剤があげられる。

【0027】前記塗布液は従来使用の方法、例えばミキサー、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、アトライター、超音波分散機等を用いて調製することができる。

【0028】

【実施例】以下に、本発明の電子写真感光体を、実施例に基づいて説明する。

実施例1~3、比較例1

結着樹脂としてのポリカーボネート10重量部と、電荷輸送材料としてのN, N'-(6, p-ジメチルフェニル)-N, N'-(ジフェニル)ベンジジン7重量部とを、所定量のベンゼンとともに、超音波分散機で1分間分散混合して、積層型感光層用の電荷輸送層用塗布液を調製した。

【0029】そして、この塗布液を、外径40mm×長さ350mmのアルミニウム素管上に塗布し、暗所にて90℃で30分間加熱乾燥させて、厚み20 μ mの電荷輸送層を形成した。つぎに、結着樹脂としてのポリビニルブチラール10重量部と、電荷発生材料としてのx型メタルフリーフタロシアニン10重量部とを、所定量のn-ブタノールとともに、ボールミルで10時間撹拌混合して、積層型感光層用の電荷発生層用塗布液を調製した。

【0030】そして、この塗布液を、上記電荷輸送層上に塗布し、暗所にて110℃で30分間加熱乾燥させて、厚み0.5 μ mの電荷発生層を形成した。つぎに、結着樹脂としてのポリカーボネート100重量部と、表

1に示す配合量の、ペリレン顔料としてのN、N'-ジ(3,5-ジメチルフェニル)ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボキシジミドとを、所定量のベンゼンとともに、超音波分散機で1分間分散混合して、表面保護層用塗布液を調製した。

【0031】そして、この塗布液を、上記電荷発生層上に塗布し、暗所にて90℃で30分間加熱乾燥させて、厚み3μmの表面保護層を形成して、積層型感光層を有する電子写真感光体を完成させた。

【0032】

【表1】

	ペリレン顔料	
	配合量 (重量%)	含有割合 (重量%)
実施例1	20	10.07
実施例2	50	23.33
実施例3	100	50.00
比較例1	10	0.00

【0033】比較例2

表面保護層を形成しなかったこと以外は、上記実施例1～3、比較例1と同様にして、積層型感光層を有する電子写真感光体を完成させた。

比較例3

表面保護層用塗布液中にペリレン顔料を配合しなかったこと以外は、上記実施例1～3、比較例1と同様にして、積層型感光層を有する電子写真感光体を完成させた。

【0034】比較例4、5

表面保護層用塗布液中に、ペリレン顔料としてのN、N'-ジ(3,5-ジメチルフェニル)ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボキシジミドに代えて、表2に示す配合量の、アンサンスロン顔料としてのジプロムアンサンスロンを配合したこと以外は、上記実施例1～3、比較例1と同様にして、積層型感光層を有する電子写真感光体を完成させた。

【0035】

【表2】

	アンサンスロン顔料 配合量(重量%)
比較例4	20
比較例5	100

【0036】上記実施例並びに比較例の電子写真感光体に対し、以下の各試験を行った。

半減露光量、残留電位測定

各電子写真感光体を、静電複写試験装置(ジェンテック社製の商品名ジェンテックシンシア30M)に被写し、

流れ込み電流(PD)を測定させることにより、その表面を700Vに帯電させた。

【0037】つぎに、この帯電状態の電子写真感光体の表面を、静電複写試験装置の露光光源であるキセノンランプからの光のうち、モノクロメータにより取り出した780nmの光を用いて露光し、前記表面電位が1/2になるのに要する時間を求めて、半減露光量E1/2(lux・sec)を算出した。また、上記露光開始時から0.4秒経過後の表面電位を、残留電位Vr.p.として測定した。

【0038】耐摩耗性試験

各電子写真感光体を、静電式複写機(三田工業社製の型番LPX2)に被写し、30000枚の連続複写を行った後の、表面保護層の膜厚減少量Δt(μm)を測定した。以上の結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

	E1/2	Vr.p.	Δt
実施例1	5.18	200	0.5
実施例2	3.24	278	0.7
実施例3	1.11	256	0.8
比較例1	半減せず	400	0.5
比較例2	1.08	250	—
比較例3	半減せず	600	0.5
比較例4	半減せず	650	0.5
比較例5	半減せず	600	1.2

注：電荷発生層が破壊した。

【0040】上記表3の結果より、表面保護層を形成しなかった比較例2は、耐摩耗試験により電荷発生層が摩耗してなくなってしまった。また、ペリレン顔料の含有割合が15重量%を下回る比較例1、表面保護層中にペリレン顔料を配合しなかった比較例3、および、ペリレン顔料に代えてアンサンスロン顔料を配合した比較例4、5は、いずれも、残留電位が著しく高い上、表面電位が半減しなかった。

【0041】これに対し、実施例1～3は、半減露光量が小さく、かつ残留電位が低いなど、感度特性に優れる上、耐摩耗性にも優れていることが判った。

【0042】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、以上のように構成されており、600nm以上の波長の光に感度を有せず、しかも、画像形成プロセスにおける高電界下で高い電荷輸送性を有するペリレン顔料を、表面保護層中に含有させているため、600nm以上の波長の光を光源とする画像形成装置に使用した場合に、十分な感度を得られるものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.